

PHOSPHATE GROUP-CONTAINING POLYMER AND POLYMERIC SOLID ELECTROLYTE CONTAINING THE SAME

Publication number: JP2001114834

Publication date: 2001-04-24

Inventor: INAGAKI DAISUKE; RIKUKAWA MASAHIRO; ITO KOREATSU

Applicant: UNI CHEMICAL CO LTD

Classification:

- international: *H01G9/028; C08F30/02; G01N27/406; H01B1/06; H01M6/18; H01M8/02; H01M10/40; H01M6/18; H01M10/40; H01G9/022; C08F30/00; G01N27/406; H01B1/06; H01M6/18; H01M8/02; H01M10/36; H01M6/18; H01M10/36; (IPC1-7): H01M6/18; H01M10/40; C08F30/02; G01N27/406; H01B1/06; H01G9/028; H01M8/02*

- European:

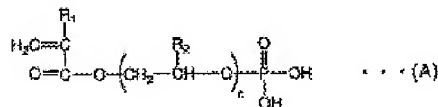
Application number: JP19990371442 19991227

Priority number(s): JP19990371442 19991227; JP19990119637 19990427; JP19990228686 19990812

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP2001114834**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phosphate group-containing polymer material exhibiting high proton conductivity in a wide temperature range and a wide humidity range, and having such a heat-resisting property as to not exhibit any troubles when practically used, and to provide a polymeric solid electrolyte by using the same polymer. **SOLUTION:** This phosphate group-containing polymer is obtained by polymerizing an (meth)acrylic acid ester which contains an acidic phosphate group at a side chain terminal and is expressed by general formula (A) (R₁ is H or CH₃; R₂ is H, CH₃ or CH₂Cl; n is a positive integer of 1-6) as a main component. The polymeric solid electrolyte which is obtained by casting the phosphate group-containing polymer to form the film exhibits high proton conductivity in a wide temperature range and a wide humidity range.



(ただし、式(A)において、R₁はH又はCH₃であり、R₂はH、CH₃又はCH₂Clであり、nは1～6の正の整数である。)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-114834

(P2001-114834A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001. 4. 24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード [*] (参考)
C 0 8 F 30/02		C 0 8 F 30/02	2 G 0 0 4
G 0 1 N 27/406		H 0 1 B 1/06	A 4 J 1 0 0
H 0 1 B 1/06		H 0 1 M 8/02	P 5 G 3 0 1
H 0 1 G 9/028		6/18	E 5 H 0 2 4
H 0 1 M 8/02		10/40	B 5 H 0 2 6
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-371442	(71) 出願人	59218/833 ユニケミカル株式会社 奈良県生駒郡三郷町城山台5丁目11番12号
(22) 出願日	平成11年12月27日 (1999. 12. 27)	(72) 発明者	稲垣 大助 東京都千代田区紀尾井町7-1 上智大学 理工学部化学科
(31) 優先権主張番号	特願平11-119637	(72) 発明者	陸川 政弘 東京都千代田区紀尾井町7-1 上智大学 理工学部化学科
(32) 優先日	平成11年4月27日 (1999. 4. 27)	(72) 発明者	伊藤 維厚 大阪府高槻市塚原1-7-12-201
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100080012 弁理士 高石 橋馬
(31) 優先権主張番号	特願平11-228686		
(32) 優先日	平成11年8月12日 (1999. 8. 12)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リン酸基含有重合体及びそれを含有する高分子固体電解質

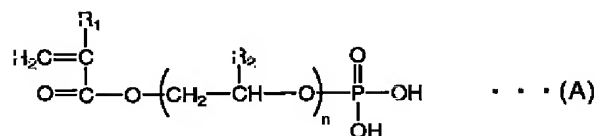
(57) 【要約】

【課題】 幅広い温度領域及び湿度領域において高いプロトン伝導性を有し、実用上差し支えない耐熱性を有する高分子材料及びそれを用いた高分子固体電解質を提供

する。

【解決手段】 下記一般式 (A) :

【化1】



(ただし、式(A)において、 R_1 はH又は CH_3 であり、 R_2 はH、 CH_3 又は CH_2CH_3 であり、 n は1~6の正の整数である。)

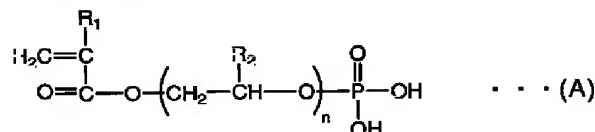
により表される側鎖末端に酸性リン酸基を含有する (メタ) アクリル酸エステル類を主成分として重合することを特徴とするリン酸基含有重合体。リン酸基含有重合体

をキャスト製膜した高分子固体電解質は幅広い温度領域及び湿度領域において高いプロトン伝導性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 側鎖末端にリン酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステル類を重合したことを特徴とするリン酸基含有重合体。

【請求項2】 側鎖末端にリン酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステル類と他のビニル単量体とを共重合し



（ただし、式(A)において、 R_1 はH又は Cl もであり、 R_2 は H, CH_3 又は Cl, CH_2Cl であり、 n は1～6の正の整数である。）

により表される化合物であることを特徴とするリン酸基含有重合体。

【請求項4】 請求項2に記載のリン酸基含有重合体において、前記他のビニル単量体が、アクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、核置換スチレン類、アルキルビニルエーテル類、アルキルビニルエステル類、パーフルオロ・アルキルビニルエーテル類、パーフルオロ・アルキルビニルエステル類、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイミドまたはフェニルマレイミドであることを特徴とするリン酸基含有重合体。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のリン酸基含有重合体を含むことを特徴とする高分子固体電解質。

【請求項6】 請求項5に記載のプロトン伝導性高分子固体電解質において、前記リン酸基含有重合体を可溶性溶剤に溶解してキャスト製膜したことを特徴とする高分子固体電解質。

【請求項7】 請求項5または6に記載の高分子固体電解質を用いたことを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに好適に利用できるリン酸基含有重合体及びそれを含有するプロトン伝導性高分子固体電解質に関する。さらに詳しくは、耐熱性に優れ、広い温度範囲及び湿度範囲にわたり高いプロトン伝導性を示すリン酸基含有重合体及びそれを含有するプロトン伝導性高分子固体電解質に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、電解質材料は、水または有機溶媒に電解質を溶解して溶液状にして用いていたため、漏液の問題があった。この

たことを特徴とするリン酸基含有重合体。

【請求項3】 請求項1または2に記載のリン酸基含有重合体において、前記側鎖末端にリン酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステル類は、下記一般式(A)：

【化1】

耐漏液性を改良し、高信頼性の固体電解質電池等を得るべく、高いイオン伝導率を有し、機械的強度に優れ、耐熱性の良好な固体電解質の開発研究が盛んに行なわれている。このような固体電解質としては、無機系材料と有機系材料の両方が知られている。

【0003】有機系材料としては、いわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマー、例えばポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、パーフルオロスルホン酸ポリマー、パーフルオロカルボン酸ポリマー [Polymer preprints, Japan Vol.42, No.7, p2490～2492(1993), Polymer preprints, Japan Vol.43, No.3, p735～p736(1994), Polymer preprints, Japan Vol.42, No.3, p730(1993)] などの有機系材料が報告されている。

【0004】有機系材料は、ポリマー溶液をキャストリングすることにより、基板あるいは電極上に容易にフィルムを形成できるという利点があり、高出力、高エネルギー密度の固体電解質として、ロケットの燃料電池等に既に実用化されている（Nafion等）。しかし、有機系材料は室温下、含水状態においては高いプロトン伝導性を示すものの、100℃以上の高温では導電率が低下するという問題を有する。

【0005】これに対し、高温下においても長期間にわたり高いイオン伝導性を有するポリマーとして、ポリベンズイミダゾール等の耐熱性樹脂にアルキルスルホン酸基またはアルキルリン酸基を導入した高分子固体電解質が報告されている（特開平9-87510号、特開平9-110982号）。当該高分子固体電解質は、含水状態において100℃の高温下でも高いイオン伝導性（ $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ ）を示すとともに、優れた耐熱性（重量減少開始温度250℃以上）を有するが、無水状態では導電性を示さないうえ、キャストフィルムを作成する際にジメチルアセトアミド等の有害な溶媒を使用しなければならない。また、ポリベンズイミダゾール等の耐熱性樹脂が非常に高価であるため、コストパフォーマンス等の点から自動車用燃料電池等の汎用材料としては問題が多い。

【0006】したがって本発明の目的は、比較的低コスト

トで、幅広い温度領域及び湿度領域において高いプロトン伝導性を有し、実用上差し支えない耐熱性を有する高分子材料及びそれを用いた高分子固体電解質を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者等は、側鎖末端にリン酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル類の単量体に注目し、これらの単独重合体またはこれらと他のビニル基含有単量体との共重合体が幅広い温度領域及び湿度領域にわたって高いプロトン伝導性を有し、優れた耐熱性を有することを発見し、本発明に想到した。

【0008】本発明のプロトン伝導性高分子固体電解質は、含水状態においては少なくとも20～160℃の温度範囲において高いイオン伝導性を発揮し、さらに無水状態においてもイオン伝導性を示す点で、画期的なプロトン伝導性高分子固体電解質である。

【0009】さらに、本発明のプロトン伝導性高分子固

体電解質は、優れた耐熱性を有することを特徴とする。

【0010】また従来はリン酸基を有するポリマーは、重合段階でゲル化が起こりやすく、様々な溶媒に不溶となるためキャスト製膜できないという技術的問題があったが、本発明の好ましい態様によれば、リン酸基含有重合体を適当な溶剤に溶解することができるため、ポリマー溶液からキャストフィルムを作成することにより燃料電池等の高分子固体電解質として好適に使用することができる。

【0011】

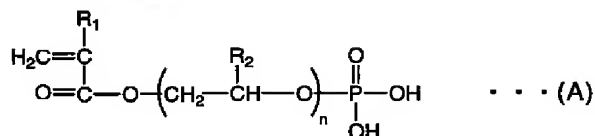
【発明の実施の形態】以下、本発明のリン酸基含有重合体及びプロトン伝導性高分子固体電解質について詳細に説明する。

【0012】[1] リン酸基含有重合体

(1) 単量体成分

本発明のリン酸基含有重合体は、下記一般式(A)：

【化2】



(ただし、式(A)において、R₁はH又はCH₃であり、R₂はH、CH₃又はCH₂Clであり、nは1～6の正の整数である。)

により表される単量体を必須成分として重合したものである。

【0013】本発明のリン酸基含有重合体は、(i) 一般式(A)で表される単量体の単独重合体、(ii) 一般式(A)で表される単量体を2種以上用いた共重合体、或いは(iii) 少なくとも1種類の一般式(A)で表される単量体と他のビニル単量体との共重合体のいずれかである。

【0014】一般式(A)で表される化合物のうち、本発

明に好適に使用できる化合物の構造式を表1に示す。またこれらの化合物の物性を表2に示す。これらの化合物は、ユニケミカル(株)から商品名PhosmerTMとして販売されているものであり適宜購入することができる。ただし、本発明に使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0015】

【化3】

表 1

名称	構造式	グレード名
アシッド・ホスホオキシ エチルメタクリレート	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2 \end{array} $	Phosmer™ M
3-クロロ-2-アシッド・ ホスホオキシ プロピルメタクリレート	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2 \end{array} $	Phosmer™ CL
アシッド・ホスホオキシ エチルアクリレート	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2 \end{array} $	Phosmer™ A
アシッド・ホスホオキシ ポリオキシエチレングリコール モノメタクリレート	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2 \\ n=4\sim 5 \end{array} $	Phosmer™ PE
アシッド・ホスホオキシ ポリオキシプロピレングリコール メタクリレート	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2 \\ n=5\sim 6 \end{array} $	Phosmer™ PP

【0016】

表 2

グレード (Phosmer™)	M	CL	A	PE	PP
分子量(g)/リン酸当量(g)	210	258.5	196	333	440
比重 (20℃/ 4℃の水)	1.392	1.453	1.468	1.248	1.157
屈折率 (nd at 20℃)	1.4562	1.4785	1.4664	1.4696	1.4577
粘度B型 (ローターNo)	80 (No.1)	700 (No.2)	320 (No.2)	25 (No.1)	55 (No.2)
(poise at 20℃)					
酸化 理論値	533.3	433.27	571.4	—	—
実測値	500以上	410 以上	—	320	255
水溶性 (wt%at 20℃)	4.1	1.3	9.4	—	—
(wt%at 25℃)	—	—	—	4.0	3.2
単量体の可溶な溶媒	有機酸 ケトン アルコール	同左	同左	同左	ベンゼン トルエン キシレン

【0017】キャスト膜の強度・耐熱性を向上するとともに、過度の吸水による膨潤を防止する目的で、上記化合物を他のビニル単量体との共重合体とすることができる。特に、Phosmer™ M、CL、A 及びPEは、単独重合す

ると溶媒に不溶となるため、他のビニル単量体との共重合体にするのが好ましい。

【0018】本発明の固体電解質に用いることのできる他のビニル単量体としては、一般式(A)で表される化合

物と共重合できるものであれば特に限定されず公知のものを使用できる。このようなビニル単量体として、例えば、アクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、核置換スチレン類、アルキルビニルエーテル類、アルキルビニルエステル類、パーフルオロ・アルキルビニルエーテル類、パーフルオロ・アルキルビニルエステル類、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイミドまたはフェニルマレイミド等が挙げられる。これらのビニル単量体の中で、特に好ましく用いることができるものは、メタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、スチレン類、マレイミド、フェニルマレイミドである。他のビニル単量体は、5～90 mol%（単量体成分の合計を100mol%として）、好ましくは20～50mol%の範囲で使用する。5mol%未満では、他の単量体成分を用いた効果が得られず、90mol%以上ではプロトン伝導性が低下するので好ましくない。

【0019】(2) 重合反応

重合反応は、原料となる単量体成分及び生成する重合体の双方が溶解する共通溶媒中で、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジメチル2,2-アゾビスイソブチレートなどのアゾ系開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエートなどの過酸化物系開始剤等の重合開始剤を用いて行う。他のビニルモノマーと共重合する場合には、モノマー同士の組合せにより適宜溶媒を選択する。必要に応じて2種以上の混合溶媒を使用してもよい。

【0020】重合反応は、〔単量体成分+重合開始剤+溶媒〕の混合溶液を溶媒に滴下しながら重合温度50～100℃で行い、滴下終了後も一夜、重合温度或いはそれ以上の温度に維持し、攪拌を継続して重合を完結させる。

【0021】溶媒は単量体成分を1とした場合、重量比で1.0～3.0程度用いるのが好ましく、重合開始剤は重量比で0.005～0.05程度用いるのが好ましい。より好ましい重量比は溶媒が1.5～2.5、重合開始剤が0.01前後である。溶媒、重合開始剤の使用量が上記の好ましい範囲にないと、重合体がゲル化して様々な溶媒に不溶となり、キャスト製膜できなくなる等の問題が起こるので好ましくない。

【0022】かくして得られるリン酸基含有重合体は $M_n = 2,000 \sim 40,000$ であることが好ましく、より好ましくは $M_n = 5,000 \sim 30,000$ である。

【0023】(2) プロトン伝導性高分子固体電解質

本発明のプロトン伝導性高分子固体電解質は、前記リン酸基含有重合体を可溶な溶媒に溶解したのち、キャストすることによりフィルム状に成形したり、圧力をかけて成形する等、公知の方法により作成することができる。

が、基盤等との密着性の観点からキャスト製膜する方法がもっとも好ましい。

【0024】キャスト製膜は、本発明のリン酸基含有重合体を可溶な溶媒に溶解し、これをテフロンシート上に流延して、減圧乾燥することにより作成できる。フィルムの機械的強度を上げるため、適当な架橋剤を用いて架橋体フィルムにしても良い。また必要に応じて、他のプロトン伝導性高分子、吸水性高分子、ゴム等をブレンドしてもよい。他のプロトン伝導性高分子としては、例えばポリ-(ベンズイミダゾール)-アルキルスルホン酸、ナフィオン、フレミオン、ポリスチレンスルホン酸等を挙げることができる。

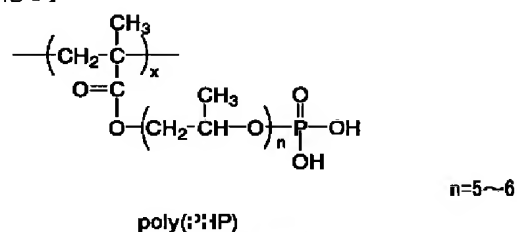
【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0026】実施例1

本実施例により、下記式：

【化4】



により表されるプロトン伝導性高分子Poly(PIP)を合成した。

【0027】まず、攪拌機、還流冷却機、滴下ロート及び温度計を備えた50mL内容積の丸底フラスコを窒素置換し、溶媒としてメチルエチルケトン（以下、MEK）を12g仕込み、オイルバスに漬けて80℃に加熱し還流を開始した。この時から重合の全過程を通じて微量の窒素ガスを流し続けた。

【0028】アシッド・ホスホオキシ・ポリプロピレングリコール・メタクリレート(Phosmer™ PP、以下PHP)8.5g、MEK 5g及びAIBN 100mgの混合溶液を調整し、滴下ロートから数分間かけて等速で滴下した。滴下終了後も80℃を維持し、一夜攪拌を続けて、帯黄色の粘調な液状の重合体溶液を得た。

【0029】重合体溶液を約10倍量の1,2-ジクロロエタン中へ注入し、上澄液をデカンテーションにて除去して沈殿物を回収することにより重合体を単離した。回収した重合体は当該重合体の良溶媒であるテトラヒドロフラン（以下、THF）に溶解し約10倍量の1,2-ジクロロエタン中に再沈殿させる操作を3回繰り返して行って精製した。

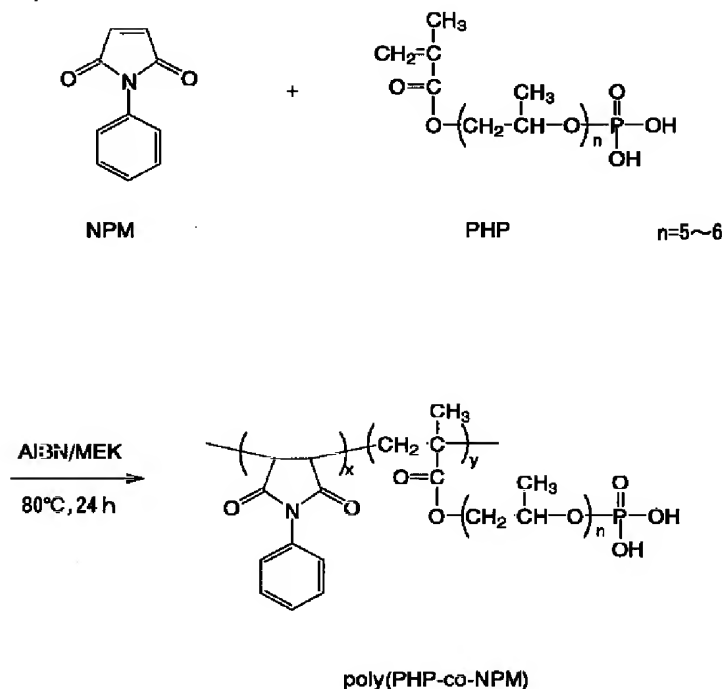
【0030】精製したPoly(PIP)をゲル・パーミエーション・クロマトグラフ(GPC)で、溶媒としてTHFを用い重合体濃度1wt%で分子量を測定したところ、分子量約10,000であった（ポリスチレン換算）。

【0031】精製したPoly(PHP)をTHFに5wt%濃度で溶解し、テフロンシート上に流延して、常温で24時間減圧乾燥することにより厚さ0.1mmのキャストフィルムを調整した。

【0032】実施例2～4

実施例2～4により、PHPとN-フェニル・マレイミド（以下NPM）との共重合によりプロトン伝導性高分子（以下、Poly(PHP-co-NPM)）を合成した。

【化5】



【0033】滴下する単量体成分の組成比を表3のとおりにした以外は実施例1と同様にしてPoly(PHP-co-NPM)

を合成した。

【0034】

表3 単量体成分の組成比

	単量体成分		PHP/NPM(mol 比)	共重合体の性状
	PHP(g)	NPM(g)		
実施例2	7.16	1.35	2/1	薄橙色粘性溶液
実施例3	6.79	1.71	1.5/1	薄橙色粘性溶液
実施例4	6.16	2.32	1/1	薄橙色溶液

【0035】得られたPoly(PHP-co-NPM)を実施例1と同様にして精製した。精製後の収率は、いずれも60%以上であった。

【0036】精製したPoly(PHP-co-NPM)について、FT-IR測定を行った。結果を図1に示す。図1に示したスペクトルにはNPM由来のピーク（図の中に矢印で示したピーク）が確認できた。また、元素分析の結果から、Poly(PHP-co-NPM)はランダム共重合が起きていることが推定できた。

【0037】また、Poly(PHP-co-NPM)をゲル・パーミエーション・クロマトグラフ(GPC)で、溶媒としてDMFを用い濃度1wt%で分子量を測定したところ、分子量約2

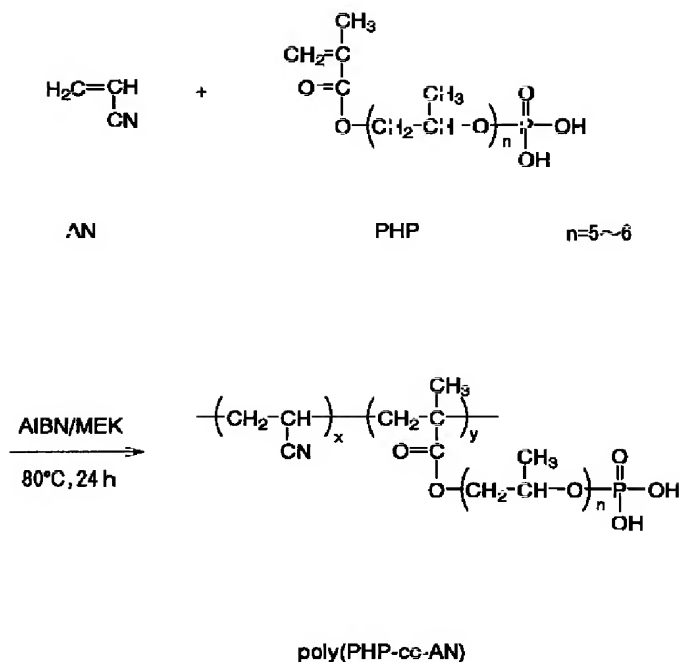
0,000であった（ポリスチレン換算）。

【0038】Poly(PHP-co-NPM)をメタノールに5wt%濃度で溶解し、ガラスフィルターで濾過した後、舟型のテフロンシート上に流延してデシケーター内に静置し、48時間窒素を流した後、60℃にて減圧乾燥して、厚さ約0.1mmの薄橙色のキャスト膜を調整した。なお、PHP含有量が多いほど膜の柔軟性が高かった。

【0039】実施例5～7

実施例5～7ではPHPとアクリロニトリル（以下AN）の共重合によるプロトン伝導性高分子（以下、Poly(PHP-co-AN)）を合成した。

【化6】



【0040】滴下する単量体成分の組成比を表4のとおりにした以外は、実施例1と同様にして共重合体を合成した。

【0041】

表4 単量体成分の組成比

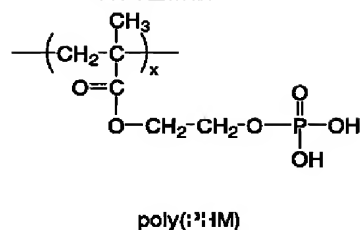
	単量体成分		PHP/AN(mol 比)	共重合体の性状
	PHP(g)	AN(g)		
実施例5	5.50	3.00	1/5	薄黄色溶液
実施例6	6.97	1.53	1/2	薄黄色溶液
実施例7	7.66	0.84	1/1	薄黄色溶液

【0042】得られたPoly(PHP-co-AN)を実施例1と同様にして精製した。

【0043】精製したPoly(PHP-co-AN)について、FT-IRの測定を行った。結果を図1に示す。図1に示したスペクトルにはAN由来のピーク（図の中に矢印で示したピーク）が確認できた。

【0044】実施例5～7のPoly(PHP-co-AN)をメタノールに20wt%に溶解し、ガラスフィルターで濾過した後、舟型のテフロンシート上に流延してデシケーター内に静置し、48時間窒素を流した後、60℃にて減圧乾燥して、厚さ0.3mmの淡黄色のキャスト膜を調製した。共重合体中のAN含量が多いほど、強靱な膜が得られた。

【0045】実施例8
本実施例により、下記式：
【化7】

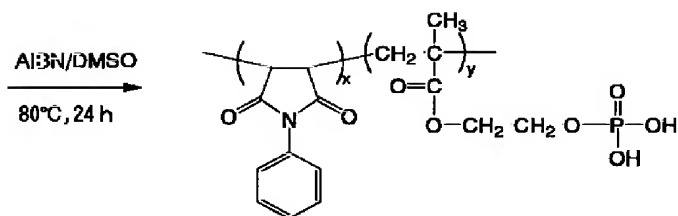
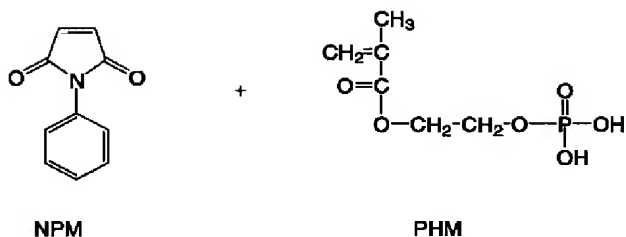


により表されるプロトン伝導性高分子Poly(PHM)を合成した。

【0046】PHPの代わりに、アシッド・ホスホオキシ・エチルメタクリレート(Phosmer™M、以下PHM)8.5gを用いた以外は、実施例1と同様にしてPoly(PHM)を合成した。

【0047】Poly(PHM)は溶媒に不溶であったため、加熱・加圧成型により、厚さ0.1mmのPoly(PHM)フィルムを調整した。

【0048】実施例9、10
本実施例により、下記式：
【化8】



poly(PHM-co-NPM)

により表されるプロトン伝導性高分子Poly(PHM-co-NPM)を合成した。

【0049】表5に記載の単量体成分及びAIBN100mgのジメチルスルホキシド(DMSO)4g溶液を、80℃に保ったDMSO6gにゆっくり滴下し、窒素雰囲気下24時間攪拌し

表5 単量体成分の組成比

	単量体成分			
	PHM(g)	NPM(g)	PHM/NPM(mol 比)	共重合体の性状
実施例9	1.92	2.33	0.68/1	赤褐色粘性液体
実施例10	3.15	1.3	2/1	赤褐色粘性液体

【0051】精製したPoly(PHM-co-NPM)について、FT-IRの測定を行った。結果を図2に示す。図2に示したスペクトルにはNPM由来のピーク(図の中に矢印で示したピーク)が確認できた。

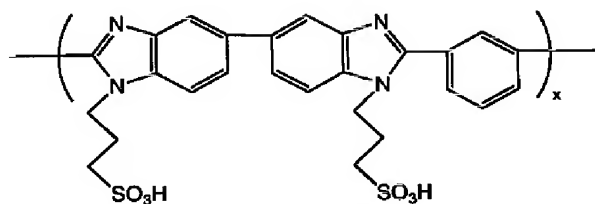
た。得られた赤褐色粘性液体をDMSO(良溶媒)、メタノール(貧溶媒)で2回再沈殿操作を行って精製した。これにより、メタノール、DMF、DMAc、DMSO等の溶媒に可溶な薄茶色粉末を得た。

【0050】

【0052】比較例1

下記式：

【化9】



PBI-PS

により表されるポリベンズイミダゾールのプロパンスルホン酸(PBI-PS)を比較例として用いた。

【0053】PBI-PSは、まずポリベンズイミダゾールのN,N'-ジメチルアセトアミド溶液に水素化リチウムを加え、85℃、窒素雰囲気下で3時間攪拌後、3-プロパンスル

ルトンを開環付加することにより合成した。PBI-PSのスルホン化率は75%であった(元素分析)。

【0054】PBI-PSの5wt%ジメチルスルホキシド溶液をテフロンシート上に注ぎ、50℃で4日間、真空下で2日間乾燥することで厚さ0.1mmのキャストフィルムを調

整した。

【0055】このようにして得られたプロトン伝導性重合体の耐熱性及び吸水性を評価するとともに、プロトン伝導性の評価を行った。

【0056】耐熱性の評価

プロトン伝導性重合体粉末約10mgをアルミニウム製のパンの上に秤取し、セイコーインスツルメンツ（株）製の熱重量分析計 SEIKO TG/DTA 200 を用いて、測定温度範囲：室温～500℃、昇温速度：5℃/min、窒素還流雰囲気下流量200mL/min の条件で、熱重量減少を測定した。レファレンスには同型の空のアルミニウム製パンを用いた。結果を図3に示す。

【0057】図3から、Poly(PHP)は200℃付近で重量減少が開始し、Poly(PHM)およびPoly(PHP-co-NPM)は240℃付近で重量減少が開始し、Poly(PHP-co-AN)は270℃付近で重量減少が開始することがわかる。Poly(PHP-co-

$$A = \{(W_A - W_B) / W_B\} \times 100$$

【0059】図4から、Poly(PHP)、Poly(PHM)に比べて、Poly(PHP-co-NPM)（実施例3）やPoly(PHP-co-AN)（実施例5）はリン酸基含有単量体であるPHP（PHM）単位が少ない故でもあるが、それぞれの相対湿度水準で、吸水率が低く、従って、膨潤し難いという特長がある。

【0060】プロトン伝導性の評価

プロトン伝導性は複素インピーダンス法を用いて測定した。上述の方法により含水させた実施例1、2、5、8及び比較例1のキャストフィルムから切り出した13mmφ

$$\sigma = (d/R) \times A$$

【0061】実施例1、2、5及び8は、無水状態でも最高約 10^{-3}Scm^{-1} のプロトン伝導性を示した。無水状態の場合、温度上昇につれて導電率が上昇しており、温度依存性が高い。無水状態でもプロトン伝導性を示すことから、リン酸基がプロトンを発生し、輸送を司っているということが分かる。

【0062】また、湿潤状態においては含水率が高いものほどプロトン伝導性が高く、広い温度範囲で安定した導電性を維持した。またPHP（PHM）単位の含有割合の高いほど、プロトン伝導性が向上することが判った。

【0063】一方、比較例1は、含水状態では高いプロトン伝導性を示すものの、含水率が低くなるにつれてプロトン伝導性は著しく落ち込み、無水状態ではプロトン伝導性を全く示さなかった。本発明のプロトン伝導性高分子固体電解質は、無水状態でもプロトン伝導性を示す点で画期的な導電性材料であることが分かる。

【0064】フィルム強度の評価

実施例2及び実施例5のキャストフィルムについて、各

NPM)及びPoly(PHP-co-AN)は、Poly(PHP)と比べて、熱重量減少開始温度が高温側にシフトしており、共重合体にしたことによって、耐熱性が改善されたことが判る。熱重量分析後のサンプルのFT-IR 測定により、リン酸基に由来する $1000 \sim 1200 \text{cm}^{-1}$ 付近の吸収がシフトしていることから、重量減少の一部はリン酸基間の縮合による水の脱離によるものであることが推察された。250℃以上の温度での重量減少は分子自体の分解に由来すると思われる。

【0058】吸水性の評価

実施例のプロトン伝導性重合体キャストフィルムから13mmφの円形サンプルを切り出し、所望の相対湿度を与えるデシケーター空間内にて3日間放置して、その重量変化の割合から次式によって含水率を算出した。結果を図4に示す。

A：含水率

W_A ：吸水後のサンプルの重量(g)

W_B ：吸水前のサンプルの重量(g)

の円形サンプルを2枚の白金電極に挟み、図5に示す（株）日本ヒューレット・パカード社製のインピーダンス・アナライザー HP4192Aのセルに充填した。測定周波数範囲：0.05～13kHz、印加電圧：12mV、測定温度範囲：室温～160℃で、セルのインピーダンスを測定した。得られたデータを平面複素インピーダンス解析し、その結果をcole-coleプロット図形処理をしてサンプルの抵抗値を求め導電率を下記式により計算した。結果を図6～図8に示す。

σ ：導電率(Scm^{-1})

d：膜厚(cm)

R：抵抗(Ω)

A：断面積(cm^2)

相対湿度において、引っ張り強度(MPa)（●）と破断伸び(%)（□）を測定した。結果を図9に示す。PHP含量が減少するほど、膜強度は向上するが、無水状態では脆くなる傾向があった。

【0065】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明のリン酸基含有重合体は、優れた耐熱性を有し、溶媒に可溶であるためキャスト製膜が可能である。また、当該リン酸基含有重合体を用いた本発明の高分子固体電解質は、含水状態で広い温度領域にわたり優れたプロトン伝導性を有するのみならず無水状態においてもプロトン伝導性を示す画期的なプロトン伝導性高分子固体電解質であり、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに好適に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 PHP 単独重合体（実施例1）、PHP-NPM 共重合体（実施例3）及びPHP-AN共重合体（実施例5）のFT

-IR の測定結果を示すグラフである。

【図2】 PHM 単独重合体（実施例8）及びPHM-NPM共重合体（実施例9）のFT-IR の測定結果を示すグラフである。

【図3】 温度T（℃）とリン酸基含有重合体の熱重量減少TG（％）の関係を示すグラフである。

【図4】 相対湿度（％RH）と含水率（wt％）の関係を示すグラフである。

【図5】 プロトン伝導性の測定に使用したインピーダンス・アナライザーの斜視図及び断面図を示す図である。

る。

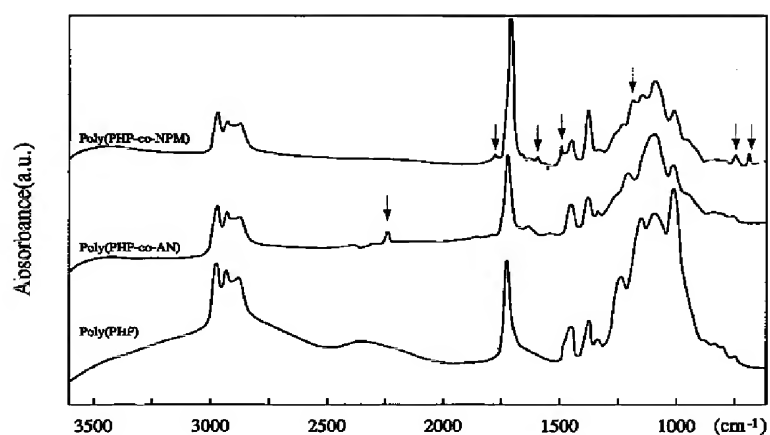
【図6】 各含水率における温度T（℃）と導電率 $\log(\sigma/\text{Scm}^{-1})$ の関係を示すグラフである。

【図7】 各含水率における温度T（℃）と導電率 $\log(\sigma/\text{Scm}^{-1})$ の関係を示すグラフである。

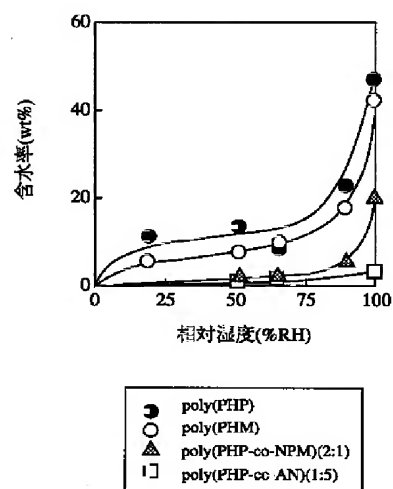
【図8】 各含水率における温度T（℃）と導電率 $\log(\sigma/\text{Scm}^{-1})$ の関係を示すグラフである。

【図9】 各相対湿度（％RH）における引っ張り強度(MPa)と破断伸び(％)を示すグラフである。

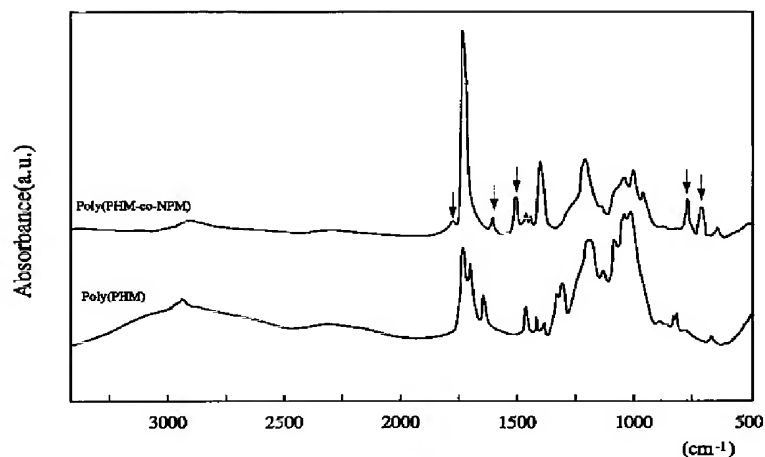
【図1】



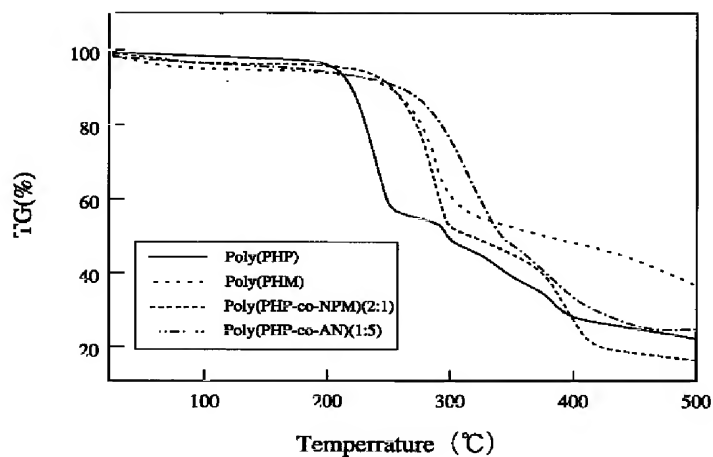
【図4】



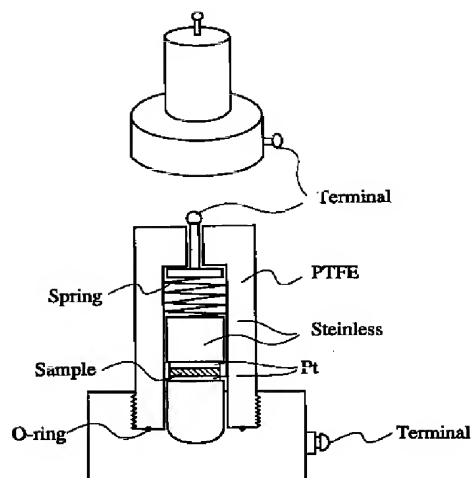
【図2】



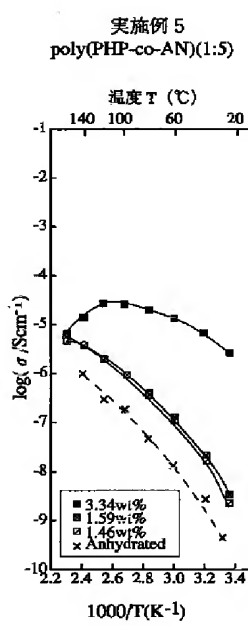
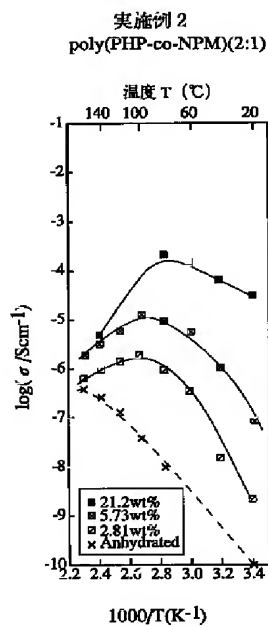
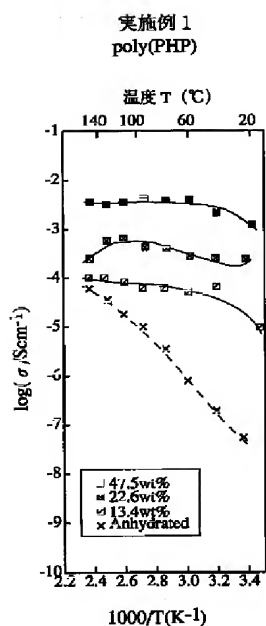
【図3】



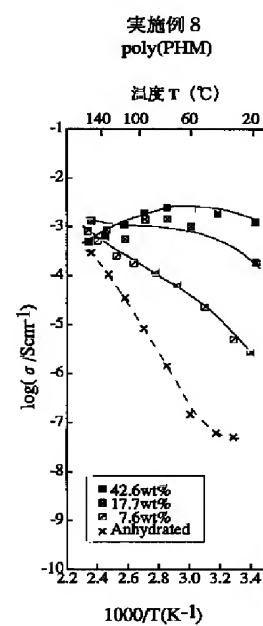
【図5】



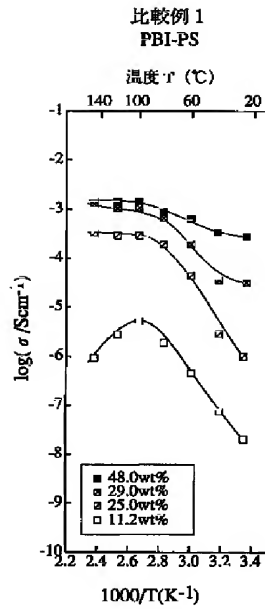
【図6】



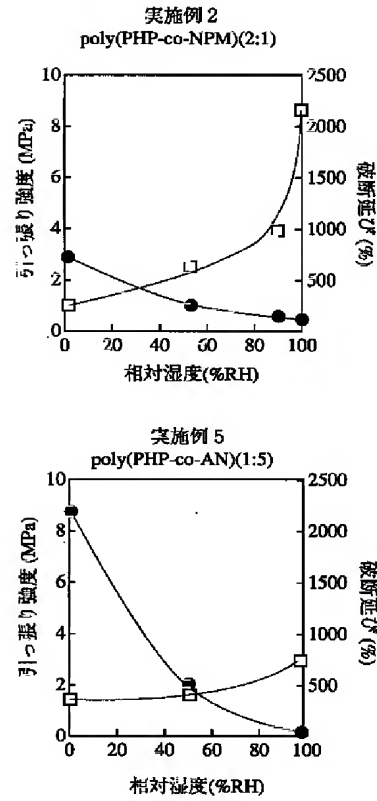
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

// H 0 1 M 6/18

G 0 1 N 27/58

Z 5 H 0 2 9

10/40

H 0 1 G 9/02

3 3 1 G

Fターム(参考) 2G004 ZA01

4J100 AB02Q AB04Q AE02Q AE39Q

AG02Q AG33Q AJ02Q AJ08Q

AJ09Q AK32Q AL02Q AL08P

AM02Q AM43Q AM48Q BA08P

BA64P CA04 JA43

5G301 CA30 CD01 CE01

5H024 FF21

5H026 AA06 CX04 EE18

5H029 AJ02 AM16 EJ14